

ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดไฮโดรแทลไซต์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล



นายธนวัฒน์ ติตตะบุตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# HYDROTALCITE BASE CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Mr. Tanawat Tittabutr

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

**490455**



ธนวัฒน์ ติตตะบุตร : ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดไฮโดรทัลไซต์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล.  
(HYDROTALCITE BASE CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION) อ. ที่ปรึกษา :  
รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์; 76 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีสมบัติเป็นเบส ได้แก่ MgAl และ MgGa ไฮโดรทัลไซต์ ไฮโดรทัลไซต์ที่ทำการเผา ไฮโดรทัลไซต์ที่ทำการเผาและเติมโลหะ รวมทั้ง ไฮโดรทัลไซต์รีไฮเดรต เติมโลหะหมู่ I ชนิดต่างๆ ในปริมาณเปอร์เซ็นต์ต่างๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ ได้ถูกตรวจสอบลักษณะด้วยเทคนิค XRD, IR, BET, SEM และวัดความเป็นเบส ในการเปรียบเทียบ ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ใช้สารต้นแบบคือ ไทรบิวทรีน ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ ฟิเคชันกับเมทานอลที่ภาวะการทดลองที่กำหนดคือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ ไทรบิวทรีน 30:1 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลบิวทาโนเอตซึ่งตรวจสอบด้วย GC ผลการทดลองแสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทัลไซต์รีไฮเดรต ให้ %conversionมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรทัลไซต์ที่ทำการเผา และเมื่อเติมโลหะลงบนไฮโดรทัลไซต์ที่ทำการเผา ได้ %การเปลี่ยนไปของไทรบิวทรีนที่สูงขึ้น ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทัลไซต์ MgAl ที่ทำการเผา ที่เติมโลหะ 1.5%K มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มรีไฟน์กับเมทานอล ได้หาภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 45:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5%โดยน้ำหนัก เวลา 9 ชั่วโมง ได้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่สูง (85.6%) และความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่สูง (93.7%) นอกจากนี้ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้กลับมาใช้ใหม่ได้ (ด้วยการเผาและเติมโลหะอีกครั้ง) โดยประสิทธิภาพลดลงเล็กน้อย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต...ธนวัฒน์ ติตตะบุตร.....  
ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์.....

# # 4872306823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: HYDROTALCITE / BIODIESEL / CATALYST / BASE

TANAWAT TITTABUTR : HYDROTALCITE BASE CATALYSTS FOR BIODIESEL

PRODUCTION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D.

76 pp.

In this work, solid base catalysts were synthesized. They were MgAl and MgGa hydrotalcites, calcined hydrotalcites, metal loaded calcined hydrotalcites and rehydrated hydrotalcites. Different group I metals were loaded in different weight percentage. The synthesized catalysts were characterized by XRD, IR, BET, SEM and basicity was measured. To compare their catalytic activities, tributyrin was used as a model compound for transesterification with methanol at a fixed reaction condition: catalyst 1.5wt%, temperature 60°C, time 3 h, molar ratio of methanol to tributyrin 30:1. GC was used to analyse the product, methyl butanoate. The results showed that the rehydrated hydrotalcites gave higher %conversion of tributyrin than the calcined ones. When the metal was loaded on the calcined hydrotalcites, %conversion of tributyrin was increased. The calcined MgAl hydrotalcite which was loaded with 1.5%K was chosen to catalyze the transesterification of refined palm oil with methanol. The reaction condition was optimized and was found at a temperature of 100 °C, the molar ratio of methanol to oil of 45:1, reaction time 9 h, catalyst 7.5wt%, High product yield (85.6%) and ester content (93.7%) were obtained. These catalysts can be regenerated (by calcination and reloading metal) with slight decrease in activity.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science. Student's signature *Tanawat Tittabutr*

Academic year.....2006..... Advisor's signature *W. Trakarnpruk*

## ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express highest appreciation to his thesis advisor, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, for her suggestions, assistance, encouragement, kindness and especially sincere forgiveness for his harsh mistakes throughout his study. He would like to thank the members of his thesis committee, Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Assistant Professor Dr. Korbratana Kriausakul, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and Assistant Professor Dr. Voravee Hoven for their valuable discussion and advice.

This thesis cannot be completed without kindness of many people. Firstly, he would like to thank Program of Petrochemistry and Polymer Science for the instruments. He thanks Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University and the staffs of the Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for sample analysis and he thanks the 90<sup>th</sup> anniversary of Chulalongkorn university fund (Ratchadphiseksomphot Endowment Fund) for granting financial support to fulfill this study.

Finally, he would like to express his deepest gratitude to his family for their kindness, encouragement and support throughout the course of his study. Moreover, he thanks his friends and staffs in Green Chemistry Group for their friendships and helps during his graduate study.

# CONTENTS

	<b>Page</b>
<b>ABSTRACT IN THAI</b> .....	iv
<b>ABSTRACT IN ENGLISH</b> .....	v
<b>ACKNOWLEDGMENTS</b> .....	vi
<b>CONTENTS</b> .....	vii
<b>LIST OF TABLES</b> .....	x
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	xii
<b>LIST OF SCHEMES</b> .....	xiii
<b>LIST OF ABBREVIATIONS</b> .....	xiv
 <b>CHAPTER I INTRODUCTION</b>	
1.1 The objectives of the thesis.....	2
 <b>CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS</b>	
2.1 Diesel fuels.....	3
2.2 Biodiesel.....	4
2.3 Catalysts.....	5
2.3.1 Homogeneous catalysts.....	5
2.3.2 Heterogeneous catalysts.....	5
2.4 Hydrotalcite.....	6
2.5 Glycerol.....	6
2.6 Palm oil.....	7
2.7 Transesterification .....	8
2.7.1 Effect of moisture and free fatty acid.....	9
2.7.2 Effect of alcohol/oil molar ratio.....	10
2.7.3 Effect of reaction time.....	10
2.7.4 Effect of reaction temperature.....	10
2.8 Literature reviews.....	10

**CHAPTER III EXPERIMENTAL**

3.1	Chemicals.....	14
3.2	Equipments.....	15
3.3	Characterization methods.....	15
3.3.1	Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).....	15
3.3.2	Gas chromatography (GC).....	15
3.3.3	Inductively coupled plasma emission (ICP).....	17
3.3.4	X-ray diffraction (XRD).....	17
3.3.5	Nitrogen adsorption (Brunauer-Emmett-Teller method(BET)).....	17
3.3.6	Basicity measurement.....	17
3.4	Catalyst preparation.....	18
3.4.1	MgAl hydrotalcite.....	18
3.4.2	MgGa hydrotalcite.....	18
3.4.3	Metal-loaded catalysts.....	18
3.4.4	MgO.....	19
3.4.5	Exchanged hydrotalcite with tert-butoxide .....	20
3.4.6	Regeneration of catalyst.....	20
3.5	Transesterification.....	20
3.5.1	Transesterification of tributyrin (model compound).....	20
3.5.2	Test of metal leaching from the catalyst.....	20
3.5.3	Transesterification of refined palm oil.....	21
3.5.4	Analysis of products from transesterification.....	21

**CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION**

4.1	Preparation of catalysts.....	22
4.2	Characterization of catalysts.....	22
4.2.1	X-ray diffraction.....	22
4.2.2	SEM analysis .....	29



	<b>Page</b>
4.2.3 FTIR .....	30
4.2.4 ICP analysis .....	32
4.2.5 Surface area and porosity.....	33
4.2.6 Basicity.....	35
4.3 Transesterification of tributyrin.....	37
4.3.1 Type of hydrotalcites.....	37
4.3.2 Metal-loaded hydrotalcite.....	39
4.3.3 Type of loaded potassium salts.....	41
4.3.4 Magnesium oxide.....	42
4.3.5 Test of metal leaching from catalysts.....	42
4.4 Hydrotalcite exchanged with tert-butoxide.....	42
4.5 Transesterification of refined palm oil.....	44
4.5.1 Effect of reaction time.....	44
4.5.2 Effect of catalyst amount.....	46
4.5.3 Effect of reaction temperature and pressure.....	46
4.5.4 Effect of molar ratio of methanol/oil.....	47
4.5.5 Effect of %potassium loading.....	48
4.6 Reusability of the catalysts.....	49
4.7 Proposed mechanism.....	50
<b>CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTIONS.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>56</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>60</b>
<b>VITAE.....</b>	<b>74</b>

## LIST OF TABLES

		<b>Page</b>
Table 2.1	Typical ranges of diesel engines.....	3
Table 2.2	Some properties of palm oil methyl ester and diesel fuel.....	4
Table 3.1	Chemicals and suppliers.....	14
Table 4.1	Plane spacings of MgAl hydrotalcites.....	24
Table 4.2	Plane spacings of MgGa hydrotalcites.....	25
Table 4.3	Lattice parameters of hydrotalcites.....	25
Table 4.4	Plane spacings of magnesium oxide.....	26
Table 4.5	Lattice parameters of calcined MgAl hydrotalcites loaded with different metal (1.5%).....	27
Table 4.6	Lattice parameters of the calcined MgAl hydrotalcites loaded with different % K.....	28
Table 4.7	FTIR peak assignments of catalysts.....	30
Table 4.8	Surface area and porosity of catalysts.....	33
Table 4.9	Basicity of catalysts.....	36
Table 4.10	Transesterification of tributyrin.....	38
Table 4.11	Transesterification of tributyrin using metal-loaded catalysts.....	40
Table 4.12	Composition of refined palm oil.....	44
Table 4.13	Transesterification of refined palm oil at different amounts of catalyst.....	46
Table 4.14	Transesterification of refined palm oil using 1.5wt%K.....	47
Table 4.15	Transesterification of refined palm oil.....	48
Table 4.16	Transesterification of refined palm oil using different %K loading.....	48
Table 4.20	Reusability of the catalyst.....	49
Table 4.21	Comparison of the result from this work with other works.....	52

## LIST OF FIGURES

	<b>Page</b>
Figure 2.1	Schematic representation of the hydrotalcite anionic clay structure...6
Figure 2.2	The transesterification reactions of vegetable oil with alcohol to esters and glycerol.....8
Figure 2.3	The mechanism of alkali-catalyzed transesterification of triglyceride with alcohol.....9
Figure 4.1	Diffractionograms of MgAl hydrotalcites.....23
Figure 4.2	Diffractionograms of MgGa hydrotalcites.....23
Figure 4.3	Diffractionograms of magnesium oxide.....26
Figure 4.4	Diffractionograms of loaded with different metal .....27
Figure 4.5	Diffractionograms of calcined MgAl hydrotalcites loaded with different %K.....28
Figure 4.6	SEM images of (a) rehydrated MgAl hydrotalcite (b) calcined MgAl hydrotalcite loaded with 1.5%K.....29
Figure 4.7	FTIR spectra of (A) As-syn. MgAl HT (B) Calcined MgAl HT (C) Rehydrated MgAl HT.....30
Figure 4.8	FTIR spectra of (A) As-syn. MgGa HT (B) Calcined MgGa HT (C) Rehydrated MgGa HT.....31
Figure 4.9	FTIR spectra of calcined MgAl hydrotalcite loaded with different metal.....32
Figure 4.10	Surface area of the calcined hydrotalcite loaded with metal.....34
Figure 4.11	GC chromatograms of transesterification of tributyrin using rehydrated MgAlHT and rehydrated MgGaHT.....38

Figure 4.12	Conversion of tributyrin using hydrotalcites loaded with different K salts (1.5%loading).....	41
Figure 4.13	XRD diffractograms of hydrotalcite exchanged with tert-butoxide....	43
Figure 4.14	FTIR spectrum of hydrotalcite exchanged with tert-butoxide.....	43
Figure 4.15	Ester content and product yield vs time.....	45
Figure 4.16	GC chromatogram from transesterification of refined palm oil using 1.5%K-loaded MgAl HT at 18 h.....	45

**LIST OF SCHEMES**

	<b>Page</b>
Scheme 1     Mechanism of transesterification of tributyrin using rehydrated hydrotalcite catalyst.....	53
Scheme 2     Mechanism of transesterification of palm oil using metal-loaded calcined hydrotalcite catalyst.....	54

**LIST OF ABBREVIATIONS**

atm	atmosphere
h	hour (s)
<u>HT</u>	hydrotalcite
GC	gas chromatography
cm <sup>-1</sup>	unit of wave number
ml	milliliter (s)
g	gram (s)
°C	degree Celsius
FTIR	Fourrier transform infrared spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
deg	degree
ICP	inductively coupled plasma emission
SEM	scanning electron microscopy
mmol	millimole
MeOH	methanol